

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-544356

(P2002-544356A)

(43) 公表日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	3 B 0 1 1
A 41 D 13/00		A 41 D 13/00	B 4 F 0 7 1
31/00		31/00	F 4 J 0 0 2
	5 0 1		5 0 1 F 4 L 0 3 5
	5 0 3		5 0 3 M
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-618372(P2000-618372)
(86) (22) 出願日	平成12年5月11日 (2000. 5. 11)
(85) 翻訳文提出日	平成13年11月8日 (2001. 11. 8)
(86) 國際出願番号	PCT/EP00/04408
(87) 國際公開番号	WO00/69958
(87) 國際公開日	平成12年11月23日 (2000. 11. 23)
(31) 優先権主張番号	99109785.8
(32) 優先日	平成11年5月18日 (1999. 5. 18)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人	アトフィナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム ベルギー・ビー-7181セネフ・ゾーヌアン デュストリエルシー
(72) 発明者	デュピール, マルク ベルギー・ビー-7022モン・リユモーリス フラメン (エイチ) 4
(72) 発明者	ミシエル, ジヤツク ベルギー・ビー-7181セネフ・ショセドマ ルシユ 2/シー
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化された高分子

(57) 【要約】

強化された高分子の製造方法であって、(a) カーボンナノチューブを高分子中へ導入して、高分子とナノチューブとの混合物を得ること；(b) 高分子の溶融温度( $T_m$ )以上で混合物を伸張すること；及び(c) 混合物を固体状態で、カーボンナノチューブを配向させるように、伸張することを含んで成る方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 強化された高分子の製造方法であって、

(a) カーボンナノチューブを高分子中へ導入して、高分子とナノチューブとの混合物を得ること；

(b) 高分子の溶融温度( $T_f$ )以上で混合物を伸張すること；及び

(c) 混合物を固体状態で、カーボンナノチューブを配向させるように、伸張すること

を含んで成る方法。

【請求項2】 段階(b)が混合物を押出すことを含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 高分子繊維又は高分子シートが押し出し段階において製造される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 段階(c)が、混合物を、高分子のガラス転移温度( $T_g$ )から溶融温度( $T_m$ )までの温度で伸張することを含んで成る、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 段階(c)が、固体状態での延伸を含んで成る請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 50重量%以下のカーボンナノチューブを高分子中へ導入する、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 カーボンナノチューブを、モノマーと接触させ次いでナノチューブの存在下でモノマーを重合させて混合物を生成させることによって高分子中へ導入する、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 高分子が、繊維を形成する高分子を含んで成る、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 高分子がポリオレフィン、ポリエステル、及び／又はポリアミドを含んで成る、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 ポリオレフィンがポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含んで成る請求項9に記載の方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の方法によって得ること

ができる強化された高分子。

【請求項 1 2】 請求項 1 1 に記載の強化された高分子から製造された強化された高分子繊維又は高分子シート。

【請求項 1 3】 請求項 1 2 に記載の高分子繊維又は高分子シートの、釣り用ギヤー、タイヤ、安全ベルト、編み糸、防護衣服における、耐久性人造繊維としての、或いはセメントペースト、モルタル又はコンクリートにおける使用。

【請求項 1 4】 高分子における、その高分子を強化するための、配向したカーボンナノチューブの使用。

【請求項 1 5】 高分子の引っ張モジュラス及び／又は強力及び／又はタフネスを向上させるための、請求項 1 4 に記載の使用。

【請求項 1 6】 高分子が、ポリオレフィン、ポリエステル、及び／又はポリアミドを含んで成る、請求項 1 4 又は 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】 ポリオレフィンが、ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含んで成る請求項 1 6 に記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の分野

本発明は、高分子中にカーボンナノチューブを導入することによる強化された高分子の製造方法に関する。また、本発明は、本発明の方法により製造された強化された高分子、及び高分子の機械的特性を改良するためのカーボンナノチューブの使用に関する。

## 【0002】

## 発明の背景

永年の間に、炭素繊維のような繊維を高分子とブレンドすると、ブレンド物の機械的特性を著しく改良できることが知られてきた（Polymer Composites, April 1987, Vol. 8, No. 2, 74-81; J. Composite Materials, Vol. 3, October 1969, 732-734；及びPolymer Engineering and Science, January 1971, Vol. 11, No. 1, 51-56を参照）。GB1179569Aには、金属、ガラス又はアスペストのような材料で製造した長繊維の導入による高分子の強化方法が開示されている。炭素繊維の利点は、非常に軽いにもかかわらず、比較的に大きい機械的強度を示すということである。特に、非常に高い剛性を示すことである。

## 【0003】

ごく最近、バックミンスター・フラー・レン ( $C_{60}$ ) の発見以来、 $C_{60}$ の構造に関する構造を持ったカーボンチューブ（寸法が非常に小さいので、カーボンナノチューブとしばしば呼ばれている）が存在し、これが炭素繊維に対する同様の方法で用いられる可能性を持っていることが判明してきた。特に、カーボンナノチューブの構造によって、そのアスペクト比（長さ／直径、L/D）は長繊維のアスペクト比と同等になっている。カーボンナノチューブのアスペクト比は、典型的には、>10000である。それゆえ、カーボンナノチューブのアスペクト比は、一般的には、ガラス短繊維及び炭素短繊維のような通常の短繊維より非常に大きい。さらに、このチューブは、通常の炭素繊維の最上のものより強くて堅

いにもかかわらず、本質的には、通常の炭素繊維より軽質であることができる（P. Calvert "Potential application of nanotubes" in Carbon Nanotubes, Editor T. W. Ebbeson, 1997, CRC, Boca Raton, Florida 1997を参照）。

#### 【0004】

直径、ヘリシティ(helicity)、及び層の数(単壁あるいは複壁)に依存して、カーボンナノチューブは導体と半導体との間の電気的特性を持っている。従って、電気伝導度を増すために電気的に絶縁性である高分子に、これらを添加することができる。WO97/15934には、カーボンナノチューブを含有する電気的に伝導性の高分子が開示されている。さらに、カーボンナノチューブは大きい機械的強度を持っており、1000-5000GPaの曲げモジュラス値を持つと記載されている。さらに、カーボンナノチューブは、低歪みを伴った純粹な脆性破損を防ぐであろう、新しい、高効率の破壊ミクロメカニズム(fracture micromechanisms)に関連して言及されている。それゆえ、カーボンナノチューブは、近年、多くの用途での使用が目論まれてきている(P. Calvert "Potential application of nanotubes" in Carbon Nanotubes, Editor T. W. Ebbeson, 1997, CRC, Boca Raton, Florida 1997; T. W. Ebbeson, "Carbon Nanotubes", Annu. Rev. Mater. Sci., 24, 235, 1994; Robert F. Service, "Super strong Nanotubes show they are smart too", Science, 281, 940, 1998; 及びB. I. Yakobson and R. E. Smalley, "Une technologie pour le troisième millénaire; les nanotubes", La Recherche, 307, 50, 1998を参照)。

#### 【0005】

しかしながら、過去において、カーボンナノチューブの混入によってポリオレ

フィン複合体を製造する際に、ナノチューブの纏れ及びその結果生じるナノチューブの配向性の不規則化が問題を起こしてきた (M. S. P. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, "Dispersion of carbon nanotubes: polymeric analogies", poster 39, p. 317 in proceedings of Polymer'98", September 1998, Brighton (UK); P. M. Ajayan, "Aligned carbon nanotubes in thin polymer films", Adv. Mater., 7, 489, 1995, H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman and R. Tenne, "Stress-induced fragmentation of multi-wall carbon nanotubes in a polymer matrix", Appl. Phys. Lett., 72 (2), 188, 1998; 及び K. Yase, N. Tanigaki, M. Kyotani, M. Yomura, K. Uchida, S. Oshima, Y. Kuriki and F. Ikezaki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 359, 81, 1995 を参照)。特に、纏れは、繊維が周辺の高分子マトリックス内で均一に分布することが困難になるので、繊維／高分子ブレンド物の均質性の低下を招く可能性がある。均質性が欠如すると、ブレンド物中で、例えば相対的に繊維の濃度が低く高分子の濃度が高い場所で、弱点が生じるので、纏れはブレンド物の機械的強度を低下させる。さらに、繊維の配向性の不規則化もブレンド物の機械的強度を低下させる。これは、(例えば)、ある方向における歪みに対する最大抵抗は、ブレンド物中の全ての繊維が、長手方向の軸がその方向に一列に並ぶように配向された場合に、得られるであろうからである。ブレンド物がそのような理想的配向から離れば離れるほど、その方向でのブレンド物の歪み抵抗が減少する。しかしながら、今まで、機械的特性を改良するに充分な程度にまで繊維の配向性を制御することは可能ではなかった。

【 0 0 0 6 】

本発明の概要

本発明の一つの目的は、上述のブレンド物及び方法に伴う問題点を克服することにある。従って、本発明は、強化された高分子の製造方法であって、

( a ) カーボンナノチューブを高分子中へ導入して、高分子とナノチューブとの混合物を得ること；

( b ) 高分子の溶融温度 ( $T_f$ ) 以上で混合物を伸張すること；及び

( c ) 混合物を固体状態で、カーボンナノチューブを配向させるように、伸張すること

を含んで成る方法を提供する。

#### 【 0 0 0 7 】

さらに、本発明は、高分子を強化するための、高分子中の配向したカーボンナノチューブの使用を提供する。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 好ましい態様の記載

本発明において、高分子は、高分子が溶融状及び固形状で配向することができる限り、特に限定されない。好ましい実施態様においては、高分子は、ポリエチレン又はポリプロピレン又はこれらの混合物のようなポリオレフィンであることが好ましい。ポリオレフィンがポリプロピレンのように3個又はこれ以上の炭素原子を持ったオレフィンモノマーの高分子である場合、ポリオレフィンはアイソタクチック又はシンジオタクチックであることができる。特に好ましい高分子は、アイソタクチックポリプロピレン、iPPである。本発明において用いることができる他の高分子の例として、PET類及びPEEK類のようなポリエステル類、ポリアミド類、PVC類及びポリスチレン類が挙げられる。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の有利な点は、カーボンナノチューブを、その長手方向の軸が、本発明以外の場合よりも互いにより整列するように、高分子中で配向させることに成功している点である。本発明において、「配向」は、カーボンナノチューブの纏れ解消度及び／又はカーボンナノチューブの整列度を意味することを意図している。本発明の方法においては、ナノチューブが配向しているばかりでなく、高分子の個々の分子がある程度配向している。ナノチューブが配向していると、得られ

るブレンド物において均質性がより高く繋れがより少なくなり、その結果ブレンド物の機械的特性が顕著に向ふ。特に、本ブレンド物によって、比較的高いタフネス（強力及び歪みの積）を維持しながら、公知のブレンド物と比較してより優れた引張応力（10%歪での測定で、今後モジュラス（10%）と呼ぶ）及び強力を達成することができる。

#### 【 0 0 1 0 】

これらの理由から、本発明の強化された高分子は、釣り用ギヤー、タイヤ、安全ベルト、編み糸、防護衣服、耐久性人造繊維における、及びセメントペースト、モルタル又はコンクリートにおける使用を含む、高分子の強化を包含する広範な用途において有用である。本発明の強化された高分子は、高強力のポリオレフィン繊維及びフィラメントにおいて従来の強化剤の置き換え品として特に有用である（例えば、M. Ahmed, "Polypropylene Fibers - Science and Technology", Textile Science and Technology 5, High tenacity industrial yarn 389-403 and 665-681, Elsevier Amsterdam 1982を参照）。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明の伸張工程は、溶融状態での高分子／ナノチューブ混合物の伸張（段階b）そして続いて固化した材料の伸張（段階c）の、2つの一連の段階を含んで成っている。

#### 【 0 0 1 2 】

伸張段階（b）は、繊維溶融紡糸、押出、熱成形及び射出成形を含むポリオレフィン類を加工する多くの伝統的方法の中の一つを含んで成ることができる。本発明の方法の好ましい実施態様においては、伸張段階（b）は、高分子／ナノチューブ混合物の押出によって実施する。押出段階は、高分子の融点（T<sub>m</sub>）以上の温度で行われ、従って高分子は溶融状態である。押出法は、高分子繊維の成形（例えば、溶融紡糸法による）又は高分子シートの成形（例えば、スリットダイを通しての押出又は圧縮成形法による）に適用できる。好ましい実施態様においては、押出段階は、紡糸口金を通して混合物を押し出して繊維を製造することに

よって実施する。

【0013】

前駆複合体（固体状態での伸張に先立つて製造される混合物）を製造する方法は、複合体の配向の容易さ及び効率に影響する可能性があるので、重要であると思われる。例えば、アイソタクチックポリプロピレン溶融物を速く冷却すると、単斜層結晶型よりも固体状でより容易に変形することができるスマートチック結晶型が生成する。従って、より好ましい実施態様においては、溶融状態での伸張後に、最も望ましい前駆複合体を得るために、望ましい冷却プロトコールが選択される。

【0014】

段階(c)においては、高分子を、そのガラス転移温度 $T_g$ 以上で、かつ溶融温度 $T_f$ 以下の温度で伸張するのが好ましい。この伸張段階は、固体状態での延伸によって実施するのが好ましい。典型的には、このことは、一連のローラーを横切って繊維又はシート状に高分子を延伸することを包含している。望むなら、伸張段階は、一回あるいはそれ以上繰り返すことができる。場合によっては、高分子フィルムの場合、長手方向及び横方向への二軸伸張を、段階的に又は同時に、行うことができる。伸張条件は、使用される高分子の、熱的特性、分子量及び／又は分子量分布を含む高分子の性質に応じて選択することができる。ある特定の高分子に対して選ばれるべき条件は、標準的な固体状態での延伸手順に従って容易に決定することができる。

【0015】

上記のように、カーボンナノチューブは、本発明において強化用に用いられる。カーボンナノチューブとは、バックミンスタークラーケン( $C_{60}$ )の構造に関連した構造を持ったカーボンチューブを意味する。本発明で使用するカーボンナノチューブは、その寸法が非常に小さいのでしばしばカーボンナノチューブと呼ばれているが、必ずしもナノメーターオーダーの寸法のサイズを持っている必要はない。ナノチューブの寸法はこれよりずっと大きくてよい。しかしながら、ナノチューブは、直径が1～50nmであるのが好ましく、より好ましくは約10nmである。ナノチューブは、長さが1μm以上であるのが好ましく、より好

ましくは約 $10\text{ }\mu\text{m}$ である。従って、ナノチューブは、長さ／直径（L/D）が100以上、より好ましくは10³以上、最も好ましくは10⁴以上の高アスペクト比を有しているのが好ましい。それゆえ、これらのナノチューブを含有した複合体は、ナノチューブが適切に整列した場合には、炭素長繊維を含有する複合体と類似した機械的特性を有するはずである。

#### 【 0 0 1 6 】

ナノチューブのアスペクト比が大になると（一定のナノチューブ容積分率と配向度において）、複合体における強度及び剛性が向上する。大きいアスペクト比の場合には、高分子マトリックス及びナノチューブを機能化して、良好な共有結合を与えそして良好な界面剪断強度を確保することはさほど重要ではない。

本発明において長繊維を使用するよりむしろ効果的に短いナノチューブ（通常の炭素繊維に比較して短い）を使用する方が、熱可塑性プラスチックスにとって有用な一般的加工技術を適用しやすいということは注目すべきことである。この加工技術によって、単位時間当たりの処理量の高い生産及び質の高い複雑な形の複合体の製作が可能になる。さらに、ナノチューブは強度が高く直径が小さいために、その高アスペクト比は、押出及び射出のような一般的な高分子加工操作によって減少することはないであろう。それゆえ、ナノチューブを含んで成る高分子複合体は、高い引張り強度と加工の容易性の両世界で最適のものを提供することができる。

#### 【 0 0 1 7 】

ある量の高分子に対して添加するカーボンナノチューブの量は、特に限定されていない。一般的には、50重量%未満のカーボンナノチューブが高分子に添加される。30重量%以下のナノチューブを添加するのが好ましく、より好ましくは20重量%以下のナノチューブを添加する。5重量%以下のナノチューブを添加するのが最も好ましい。ナノチューブは、非常に少ない量でも高分子の特性に有利な影響を与えることができるので、高分子の目的としている用途に応じて非常に少ない量が使用できる。しかしながら、大部分の用途に対しては、0.1重量%以上のナノチューブを添加するのが好ましい。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明で使用される高分子の製造方法は、特に限定されない。一つの好ましい実施態様では、重合工程を実施するのに先立ってカーボンナノチューブを単量体と混合する。従って、この態様の場合、高分子はカーボンナノチューブの存在下でインシチューに形成される。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明は、本発明の方法によって得ることができる強化された高分子にまで拡大する。本発明の強化された高分子は、上述の通り、優れた機械的特性を持っている。これらの特性は、高分子が繊維に紡糸された場合に特に著しい。典型的には、本発明の強化された高分子から形成された繊維は、比較的高いタフネス (toughness) を保持しながら高モジュラス (10%) 高強力 (tenacity) を有している。本発明の強化ポリオレフィンから製造した繊維のモジュラス (10%)、強力及び／又はタフネスは、同じ伸張操作を施した後のカーボンナノチューブを含有していない同じ高分子の対応する特性に較べて少なくとも 15% 大きい。

#### 【 0 0 2 0 】

高分子に一般的に導入される添加剤のいずれも、得られる本発明の高分子の機械的特性の向上を妨げないならば、本発明の強化された高分子に含ませることができる。従って、顔料、酸化防止剤、UV防護用HALS、潤滑剤、抗酸化合物、過酸化物、グラフト剤、及び造核剤などの添加剤を含有させることができる。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の実施態様を、実施例としての目的でのみ、以下に記載する。

#### 【 0 0 2 2 】

##### 実施例

##### ナノチューブの合成

本発明に使用したナノチューブは、K. Hernadiら、Catalysis Letters, 48, 229, 1997 に従って、金属触媒（ゼオライト又はシリカゲル上に析出させたコバルト塩）上でアセチレンを接触分解させて得た。いくつかのシリカ担体の触媒試料（異なった pH の酢酸コバルト溶液から調製）のアセチレンの分解試験を行った。各種の前処理（種々のか焼温度、時間及び温度）を行った触媒を、ナノチューブの収率及び品質（乱層(turbostratic)の

直線状及び螺旋状チューブの量)について比較した。

#### 装置

次の実施例においては、ポリエチレン(EP)及びポリプロピレン(PP)とナノチューブとの溶融配合をミキサー(B. Maxwell, "SPEJ., 28, 24, 1972を参照)を用いて行った。

#### [0023]

フィルムは、Mylar(登録商標)(DuPont)PETのシートの間に挟んでポリオレフィンの融点を超える温度(一般には200°C未満)で圧縮成形して作成した。射出成形による引張り(試験用)バー(tensile bars)は、Minimax成形機を用いて作成した。

#### [0024]

繊維は、ポリオレフィンをMinimax中でブレンドして溶融し、細く引き延ばしたストランドを小片に切断し、その小片を毛細管レオメーター(CEAST 1000)の胴部に供給し、そして溶融して製造した。細く引き延ばしたストランドを回転輪上に巻き取り、その回転速度によってモノフィラメントの最終径を決定した。

#### [0025]

固体状態での伸張を、Polymer Laboratoriesが以前に製造した、Rheometrics Scientificから入手したMinimatである、オープン付の小型引張り試験機で実施した(F. Biddulph et al., "The application of the Minimat to Plastic fracture: a review", Polymer Testing, 6, 163, 1986を参照)。

#### [0026]

繊維のタイターは、g/10kmの単位で測定した繊維の単位長当たりの繊維の質量である。Lenzingバイロスコープを用いてタイターを測定した。

#### 引張り特性の測定

溶融紡糸フィラメント、フィルム及び射出成形バーの引張り特性は、引張り試験機を使用(フィルム及びバーに対してはMinimat、そして繊維に対して

は L e n z i n g を使用) して、室温で試験した。用いた方法を I S O 5 0 7 9 に従って実施した。

試験条件は以下の通りであった。

[ 0 0 2 7 ]

温度 23°C

標点間距離 10 mm

クロスヘッド速度 10 mm/min

引張りパラメーターの定義

剛性は、10%歪みで(10 x 10%歪みにおける力／非伸張繊維のタイター)評価した。力は cN 単位で表す。

[ 0 0 2 8 ]

強力(tenacity)は、破断時の力を繊維のタイターで除した値である。i.P.P.(以下の実施例で使用する)については、1cN/Tex は 9 MPa に等しい。

[ 0 0 2 9 ]

破断時の歪みは、%で、即ち  $(L/L_0) * 100$  で表した。ここで  $L_0$  は標点間距離(10 mm)である。最高歪みは 600% であり、機械の最高移動距離によって制限を受けた。

複屈折

複屈折( $\Delta n$ ) は、繊維軸に平行に測定した繊維の屈折率( $n$ )と繊維軸に直角に測定した繊維の屈折率の差として定義される。これは、以下に述べる実施例において、B e r e k の補償板(Z e i s s - G e r m a n y)を用いて測定し、そして "P o l a r i s e d l i g h t m i c r o s c o p y ; p r i n c i p l e s , i n s t r u m e n t s , a p p l i c a t i o n s" , W . J . P a t z e l t , 3<sup>rd</sup> edition, E . Leitz Wetzlar (1985) p 65-67 に記載された方法に従って利用した。

[ 0 0 3 0 ]

複屈折はポリマーの配向度の尺度であり、複屈折が大きいほどポリマーの配向度は大きい。

伸張比(SR)

以下の実施例で行った固体状態での伸張は、伸張に対する特定の SR を選んで実施した。SR は、伸張工程前後の繊維の長さの比である。それは伸張工程前後の断面積（又はタイター）の比に等しい。従って、SR 2.5 は、伸張の結果として繊維長が 2.5 倍に増加した事を意味する。SR<sub>max</sub> は、繊維が破断しないで可能な伸張の最高値を指す。以下に述べる実施例の各々の場合において、固体状態での伸張工程は 110°C で実施した。

#### 実施例

イソタクチックポリプロピレン (iPP) 反応器粉体 (ISO 1133 に従つて、荷重 2.16 kg で、230°C で測定して、メルトフローインデックス (MFI) が 10 である) 10 g に、カーボンナノチューブ 0.3 g (ポリマーの重量基準で 3 重量 %) を添加した。また、酸化防止剤 (Ciba からの B215) 3000 ppm 及びステアリン酸カルシウム 500 ppm をも添加した。iPP 粉体、添加剤及びナノチューブを高せん断混合機を用いて充分に分散させた。混合した材料 1.6 g を MiniMax 成形機の混合室に導入し、それを 220 °C に加熱した。この混合物をアルゴン雰囲気下 220 °C で 1 分間維持し、軸ローターを 80 rpm で 2 分間回転させ、ナノチューブと iPP とをさらに密にブレンドした。

#### 【 0031 】

上記の工程を、ナノチューブの非存在下での iPP 及びナノチューブの代わりにカーボンブラック (ブラックパール) 3 重量 % 存在下での iPP に対して繰り返した。

#### 【 0032 】

上記の 3 種類の混合物の各々について、ストランドを MiniMax から押出し、小片に切断した。その小片を、CEAST 1000 毛細管レオメーターの 185 °C の温度の加熱されたシリンダーに供給した。溶融ポリマーを毛細管 (長さ対直径比は 5 対 1 mm) を通して押し出し、ストランドを回転輪上に巻き取った。上記 3 種類の混合物の各々について、公称 11 dTex の繊維 (径約 40 μm) を製造した。

#### 【 0033 】

押出し繊維を固体状態での伸張工程にかける前に、3種類の混合物の各々から製造した単繊維の引張り特性及びタイター ( $dTe = g / 繊維 10 km$ ) を試験した。タイターはバイブロスコープ(vibroscope)を用いて測定した。試験の結果を表1の比較実施例の欄に示す。

#### 【 0 0 3 4 】

固体半結晶状態での第一の配向工程を、Minimat中で部分的に配向した溶融紡糸繊維に対して、110°Cで低歪み速度(10mmの標点間距離で10% / min)で実施した。最高の伸びを2.5の伸張比(SR)に制限した。これらの条件下では、繊維は容易に伸張した(伸張中破断が起らなかった)。

#### 【 0 0 3 5 】

3種類の混合物の各々から製造した単繊維について引張り特性試験を再び実施した。試験の結果を、表1の実施例Aの欄に示す。

#### 【 0 0 3 6 】

固形半結晶状態でのもう一つの配向工程を、配向していない溶融紡糸繊維に対して、110°Cの温度で低歪み速度(10mmの標点間距離で10% / min)で実施した。最高の伸びを、破断寸前の最高伸張比(SR<sub>max</sub>)に制限した。3種類の混合物の各々から製造した単繊維について、再び引張り特性試験を実施した。試験の結果を、表1の実施例Bの欄に示す。

#### 【 0 0 3 7 】

【表1】

表1

実施例	添加剤	繊維製作 (dTEx)	T <sub>i</sub>	SR	Δn (*1000)	e Break (%)	E 10 (cN/Tex)	E 5 (cN/Tex)	E 1 (cN/Tex)	T <sub>e</sub> (cN/Tex)
比較実施例	なし	溶融紡糸	11.3	1	10	600	4.7	...	...	11.4
	3%カーボン ブラック	溶融紡糸	10.3	1	10.5	580	4.1	...	...	8.5
	3%カーボン ナノチューク	溶融紡糸	6.3	1	11	500	4.2	...	...	9.4
実施例A	なし	SR 2.5, (110°C)	4.8	2.4	25	60	130	210	...	31.4
	3%カーボン ブラック	SR 2.5, (110°C)	4.3	2.4	25	75	150	240	...	28
	3%カーボン ナノチューク	SR 2.5, (110°C)	2.5	2.5	27	47	450	650	...	65
実施例B	なし	SR max, (110°C)	2.1	3.4	33	27	340	520	800	60
	3%カーボン ブラック	SR max, (110°C)	2.1	4.9	33	27	340	520	800	61
	3%カーボン ナノチューク	SR max, (110°C)	1	6.3	33	20	1570	1800	2300	268

Ti: タイマー  
 SR: 伸張比  
 Δn: 復屈折  
 e Break: 破断時歪み  
 E10: 10%歪みでのスカントモジュラス  
 E5: 5%歪みでのスカントモジュラス  
 E1: 1%歪みでのスカントモジュラス  
 Te: 破断時強力(破断時力/初期タイマー)

[ 0 0 3 8 ]

表1から、固形状態での伸張を行わなかった比較実施例においては引張り特性の改良が見られず、破断時の歪みの若干の減少が観察されたことが分かる。

## 【 0 0 3 9 】

しかしながら、SR 2.5の中程度の、固形状態での伸張を行うと（表1の実施例A）、引張り特性が向上した。より高い剛性、引張り強度及びエネルギー吸収能力が観察され、一方、破断時の歪みは容認できる限界内であった。E 10 及びE 5 は、同一の条件で伸張した、添加剤を含有しないか又はカーボンブラックのみを含有する繊維に比べて約3倍向上する。

## 【 0 0 4 0 】

繊維を最高能力（SR<sub>max</sub>）まで伸張した場合（表1の実施例B）、非常に高い強力及びE 10 がナノチューブを含む繊維について観察される（参照繊維に対して4倍増加する）。破断時の歪みは容認できる限界内である。

## 【 0 0 4 1 】

後者の実施例においては、強力は、高強力iPP繊維に関して報告された最高値（最高強力が130cN/Tex）の約2倍である。破断時の伸びは参照繊維と同等の範囲に止まっており、したがって強化繊維には高いタフネスが付与されている。剛性は1%歪みにおいてのみ評価することが可能であり、その測定値は約2300cN/Tex (21GPa) であった。理論的な上限モデュラス（高配向したiPP繊維中で完全に整列した(aligned)ナノチューブの容積分率1.4%に基づいた）は、ナノチューブのEモデュラス値(2000~5000GPa)に応じて38GPaと70GPaの間であるはずである。

## 【 0 0 4 2 】

したがって、本発明の強化された高分子は理論上得ることができる最高値と同等の範囲の引張り特性を有し、そして公知の強化された高分子よりも著しく改良されている。

## 【 0 0 4 3 】

さらに、僅か2.5のSR比の固形状態伸張を行った、ナノチューブを含んで成る繊維について優れた引張り特性が得られているので、通常の加工温度域での熱による接合が多少配向したiPP繊維に対して可能である。従って、高い強度、剛性及びタフネスを有する不織布を本繊維を使用して製造することができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/04408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08K7/24 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 15934 A (NITSUBISHI MATERIALS CORP ; HYPERION CATALYSIS INT (US); SHIBUTA DA) 1 May 1997 (1997-05-01) page 5, line 38 -page 6, line 6 claim 1	1-17
A	GB 1 179 569 A (PIRELLI) 28 January 1970 (1970-01-28) claims 1,3	1-17

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2000

Date of mailing of the International search report

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentkantoor  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Siemens, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.
PCT/EP 00/04408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9715934 A	01-05-1997	JP	9111135 A	28-04-1997
		AU	7334696 A	15-05-1997
		EP	0857349 A	12-08-1998
GB 1179569 A	28-01-1970	US	3513067 A	19-05-1970

## フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
67/00		67/00	
77/00		77/00	
D 0 1 F 1/10		D 0 1 F 1/10	
6/46		6/46	B
6/90 3 0 1		6/90 3 0 1	
6/92 3 0 1		6/92 3 0 1 M	
			3 0 1 Q

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K  
E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW  
), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, C  
N, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE  
, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, K  
P, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU  
, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, S  
G, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ  
, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW  
F ターム(参考) 3B011 AB01 AC04

4F071 AA01 AA14 AA15 AA20 AA43  
AA54 AB03 AD07 AG02 AH08  
AH19 BB06 BB07 BC01  
4J002 AA001 BB001 BB031 BB121  
BC021 BD031 CF001 CF061  
CH091 CL001 DA016 FA056  
GC00 GK01 GL00 GM02 GN00  
4L035 BB31 BB89 BB91 EE08 EE20  
FF01 FF02 JJ03 KK02 KK05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**